



Figure 1 : Diamants colorés traités. Les pierres vertes et bleues sont obtenues par irradiation par faisceau d'électrons. Les pierres jaunes, oranges et roses résultent de la combinaison de traitement par irradiation et par chauffage. Photo : E. Erel.

Diamants de couleur traités par irradiation puis chauffage à "basse" température.

Dr. Erel Eric¹

Les diamants naturels se déclinent sous une grande diversité de couleurs. L'engouement que de telles pierres suscite est très ancien. Les diamants sont connus depuis l'Antiquité, mais ce fut principalement le français Jean Baptiste Tavernier (1605-1689) qui contribua à les rendre populaires auprès des cours européennes. Parmi les diamants colorés «historiques» les plus réputés se trouvent le diamant Hope bleu, le diamant Grand Condé rose ou encore le diamant Dresden Green vert.

Les diamants naturels colorés sont rares. Pour parer à la demande grandissante de ces pierres et aux prix élevés qu'elles peuvent atteindre, de nombreux diamants de couleur traités circulent actuellement sur le marché (Figure 1). Ils résultent généralement de traitements par irradiation ou par chauffage, ainsi que de traitements combinant à la fois l'irradiation et le chauffage. Deux types de traitements thermiques peuvent être appliqués aux diamants. Leurs spécificités découlent des températures qui sont employées pour chauffer les diamants. A la pression atmosphérique, le diamant est la phase métastable du carbone et le graphite en est la phase stable. Ceci implique que si l'on chauffe un diamant sous pression atmosphérique, celui-ci va progressivement être converti en graphite. A «basse» température, c'est-à-dire inférieure à 1400 degrés Celsius, ce processus est relativement lent. Par contre, il s'accélère lorsque les températures sont plus élevées. Le traitement à «haute» température, comprise entre 1800 et 2600 degrés Celsius, nécessite de chauffer le diamant dans son domaine de stabilité thermodynamique. Pour cela, un traitement combinant à la fois l'utilisation de haute température et de haute pression s'impose.

L'objectif de cet article est de présenter les différents traitements et combinaisons de traitements par irradiation et chauffage à «basse» température. Il s'agit également de décrire leurs effets sur la couleur des diamants, ainsi que de présenter les modifications spectroscopiques induites après traitements, notamment en terme de centres colorés.

Un second article, portant sur le traitement à haute température et à haute pression (traitement HPHT), fera l'objet d'une parution ultérieure.

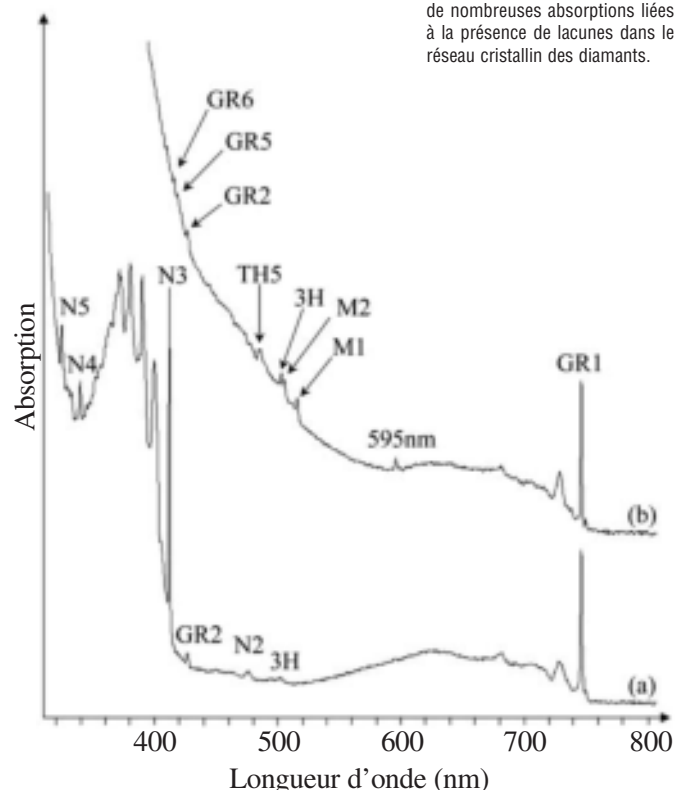
Irradiation

L'irradiation des diamants naturels et synthétiques par des faisceaux de particules (neutrons, électrons, particules α) ou de photons (rayons γ) de hautes énergies conduit à des modifications

ponctuelles du réseau cristallin. En effet, certains atomes de carbone du diamant sont éjectés de leurs positions cristallographiques, dites «substitutionnelles», pour occuper des positions dites «interstitielles». Celles-ci se situent dans les interstices entre les atomes de carbone de la structure cristalline. Les atomes de carbone ainsi éjectés laissent derrière eux des positions cristallographiques vacantes appelées lacunes. L'irradiation conduit ainsi à la création de paires constituées de lacunes et d'atomes interstitiels.

Les modifications induites au réseau cristallin lors de l'irradiation se traduisent, du point de vue macroscopique, par un changement de couleur initiale du diamant. Le centre coloré le plus intensément créé est généralement associé à des lacunes dans un état de charge neutre. Ce centre, appelé GR1 (General Radiation), absorbe majoritairement les longueurs d'ondes qui correspondent à la partie rouge du spectre électromagnétique. En effet, ces lignes d'absorptions «doublets» à phonon zéro se situent à 741 et 744 nm et leur bande d'absorption associée se trouve à longueur d'onde inférieure (Figure 2).

Figure 2 : Spectres d'absorption visible de diamants verts de type Ia (a) et IIa (b). Ceux-ci montrent de nombreuses absorptions liées à la présence de lacunes dans le réseau cristallin des diamants.



¹ Gübelin Gemmological Laboratory, Maihofstrasse 102, 6006 Lucerne, Suisse. (e.erel@gubelingemlab.ch)

D'autres centres colorés peuvent également être créés en réponse à l'irradiation. Cependant, leur répercussion sur la couleur du diamant est généralement moindre. En effet, le centre ND1, qui est associé aux lacunes dans un état de charge négatif, a sa ligne d'absorption à phonon zéro (ZPL) à 393 nm. Ceci se trouve à la limite du domaine visible du spectre électromagnétique. D'autres centres colorés tels que M1, M2, 3H, TH5 et la série allant de GR2 à GR8, peuvent également apparaître sur les spectres d'absorptions visibles des diamants irradiés. Cependant, l'intensité de leurs lignes d'absorptions à phonon zéro est souvent très faible et celle de leurs bandes associées est généralement nulle (Figure 2).

Les couleurs observées sur les diamants irradiés, que ce soit de façon naturelle ou artificielle, sont généralement bleues, vertes ou vert-jaune. Ces couleurs résultent d'une part de la création des centres colorés formés pendant l'irradiation, et d'autre part de la présence des centres colorés présents avant traitement et qui n'ont pas été détruits à l'issue de ce dernier. Ainsi, les bandes d'absorptions liées aux centres colorés produits par l'irradiation se combinent très souvent avec celles des centres colorés N3 (ZPL = 415 nm) qui sont présents dans la majorité des diamants naturels de type Ia.

De nombreux diamants bruts naturels ont une coloration verte répartie sur leur surface et concentrée en taches (Figure 3). Celles-ci sont produites par l'irradiation naturelle du diamant, notamment par des particules α . En plus de ces marques vertes, les diamants bruts naturels peuvent également montrer des tâches superficielles de couleur orange ou brune (Figure 4). Le changement de coloration allant du vert à l'orange en passant par le brun, met en évidence le fait que le diamant a subi une période de chauffage à plus de 500 degrés Celsius après son irradiation. A l'inverse des pierres brutes, les diamants verts taillés, qui sont de couleur

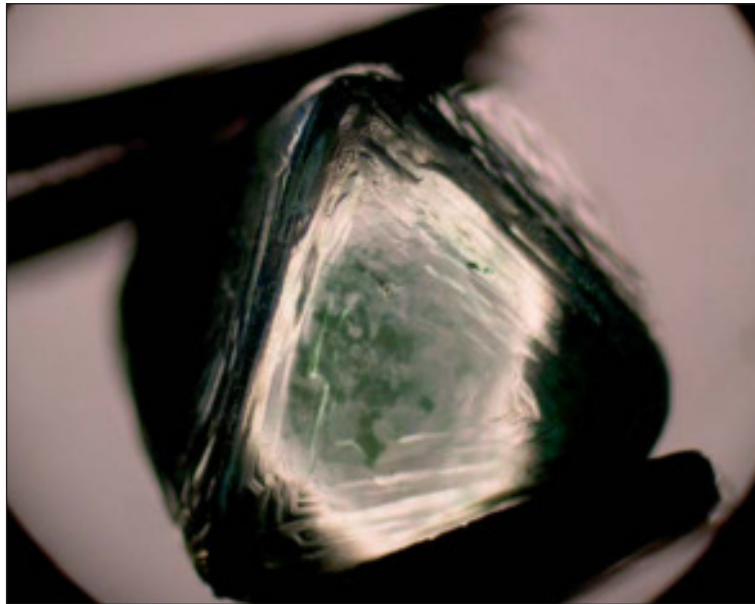


Figure 3 : Diamant brut naturel montrant une coloration verte superficielle répartie en taches. Celles-ci résultent de l'irradiation naturelle de la pierre par des particules α . Photo : E. Erel.



Figure 4 : Diamant brut naturel montrant une coloration orange superficielle répartie en taches. Celles-ci résultent de la combinaison d'une irradiation naturelle, par des particules, suivie d'une période de chauffage à plus de 500 degrés Celsius. Photo : E. Erel.

naturelle, sont rares. En effet, de nombreux diamants bruts perdent leur coloration superficielle après la taille.

Contrairement aux gemmes de couleur naturelle qui ont été irradiées par des particules α , l'irradiation artificielle des diamants en laboratoire est principalement réalisée à l'aide d'un accélérateur d'électrons. Afin de générer des lacunes dans le réseau cristallin du diamant, l'énergie des électrons incidents doit au moins être égale à 165 keV [Campbell, 2002]. Pour des énergies inférieures, aucun atome de carbone ne pourra être éjecté de sa position cristallographique. Par conséquent, aucun centre coloré ne sera créé.

Les énergies généralement utilisées pour réaliser l'irradiation d'un diamant par faisceau d'électrons se situent entre 2 et 3 MeV. Les doses en électrons sont de l'ordre de 10^{18} cm⁻². Comme pour la majorité des diamants irradiés de façon naturelle, les modifications de structures induites par l'irradiation électronique artificielle se

limitent à la surface du diamant. Par exemple, la profondeur d'interaction des électrons d'énergie 2 MeV est d'environ 3 mm et le nombre de lacunes créées par électron est de 0,66.

Les diamants irradiés montrent un panel étendu de niveaux de saturation. Suivant les conditions de traitement, ils peuvent montrer des couleurs vertes ou bleues qui peuvent être très claires ou très foncées. Dans certains cas, le diamant peut même apparaître noir. L'examen microscopique de ces pierres noires met en évidence des reflets colorés bleus ou verts (Figure 5).

Cette observation prouve qu'il s'agit en réalité d'un diamant

traité de couleur bleue ou verte très foncée. En ce qui concerne les diamants traités de saturation moyenne (c'est-à-dire ni trop clair, ni trop sombre), il est possible de mettre en évidence l'irradiation électronique à l'aide d'une loupe binoculaire. En effet, les diamants traités après leur taille peuvent montrer des concentrations



Figure 5 : Diamants noirs traités. Sous un éclairage puissant, ceux-ci montrent des reflets vert foncé qui mettent en évidence le traitement par irradiation électronique. Photo : E. Erel.



Figure 6 : Diamant bleu de couleur traitée. La couleur qui se concentre au niveau du rondiste est typique d'un traitement par faisceau d'électrons. Il est également possible de voir dans le diamant un veinage coloré brun qui révèle la couleur initiale de la gemme. Photo : E. Erel.

de couleur au niveau de la culasse de la pierre, et parfois même au niveau de leur rondiste (Figure 6).

Le traitement par irradiation est l'un des plus anciens appliqué aux diamants. Les couleurs obtenues par ce traitement restent cependant très limitées. Afin de diversifier la gamme des couleurs obtenues artificiellement, il est possible d'ajouter à l'irradiation un traitement thermique.

Traitement thermique à «basse» température

Le traitement thermique à «basse» température est généralement appliqué en complément à l'irradiation. Il permet de rendre mobile les lacunes créées. Ceci conduit à combiner les lacunes avec d'autres défauts ponctuels du diamant. Le centre coloré GR1, reflet de la présence de lacunes, disparaît lorsque le diamant est chauffé à des températures supérieures à 600 degrés Celsius [Zaitsev, 2001].

Les effets de ce type de traitement sont fortement influencés par la quantité de lacunes, présentes naturellement ou produites à la suite d'une irradiation artificielle, d'une part ; et par le type du diamant d'autre part. En effet, les diamants de types Ia et Ib réagissent différemment en raison des défauts ponctuels caractéristiques qu'ils contiennent.

Diamants de type Ia

Les diamants de type Ia sont caractérisés par la présence d'atomes d'azotes qui sont agrégés dans la structure cristalline du diamant. Il existe deux types d'agrégats. L'agrégat A, qui est composé d'une paire d'atomes d'azote voisins. D'autre part, l'agrégat B est constitué par quatre atomes d'azote entourant une vacance. La majorité des diamants du type Ia possède les deux agrégats dans leur structure cristalline. Ils sont donc notés IaAB. La présence des agrégats A et B est mise en évidence à l'aide de la spectroscopie infrarouge dans la région située entre 1000 et 1400 cm^{-1} (Figure 7). L'agrégat A possède deux bandes d'absorptions situées à 1282 et 1212 cm^{-1} . L'agrégat B, quant à lui, est caractérisé par trois bandes d'absorptions positionnées à 1175, 1090 et 1010 cm^{-1} .

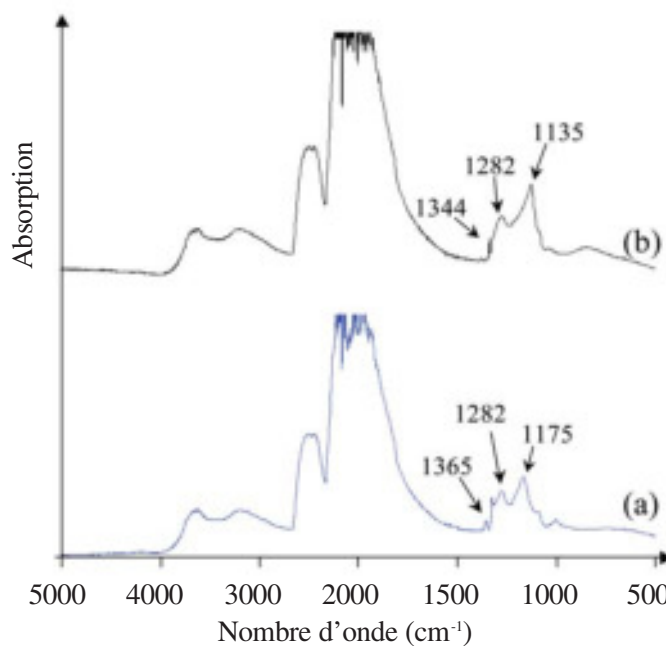


Figure 7 : Spectres d'absorption infrarouge de diamants. Les bandes d'absorptions situées entre 1500 et 4000 cm^{-1} sont communes à l'ensemble des diamants du type I et II. Les pierres du type I montrent quant à elles des bandes supplémentaires liées à la présence d'azote. (a) Diamant de type Ia comportant les agrégats A (bande principale située à 1282 cm^{-1}) et B (bande principale située à 1175 cm^{-1}). (b) Diamant de type Ib comportant l'agrégat C (bandes principales situées à 1135 et 1344 cm^{-1}), ainsi que l'agrégat A en plus faible quantité.

Ce sont principalement les agrégats A et B qui vont interagir avec les lacunes, lorsque le diamant est chauffé. Ils vont ainsi produire des centres colorés. Différents mécanismes d'association et de dissociation peuvent alors prendre place.

L'un des premiers centres colorés à être créé lors du traitement est le centre noté «595 nm». Il apparaît vers 275°C et est associé à un défaut ponctuel composé d'azote et de lacunes. Ce centre est souvent accompagné par un pic d'absorption situé à 425nm. Le centre 595 nm voit son intensité devenir maximale aux alentours de 800°C. Ce dernier disparaît lorsque la température atteint 1000 à 1100°C [Zaitsev, 2001]. Parallèlement à l'évolution du centre 595 nm qui dépend de l'élévation de la température, d'autres défauts ponctuels peuvent également être créés et détruits. Les centres colorés H3 (ZPL= 503 nm) et H4 (ZPL= 496 nm) apparaissent

quand le diamant est chauffé à 500 °C. Les centres H3 et H4 sont respectivement associés aux agrégats A et B qui ont capturé une lacune.

Du fait de la présence conjointe du centre 595 nm et des agrégats A et B, les centres H1b et H1c vont également être créés. Ces derniers sont détectés par spectrométrie infrarouge au nombre d'onde de 4940 et 5170 cm^{-1} respectivement. Les centres H1b et H1c sont supposés résulter de la capture des centres 595 nm, respectivement par les agrégats A et B. Les centres H1b et H1c ont une intensité maximale lorsque la température atteint environ 1000°C. Ceci correspond à la température à laquelle les centres 595nm disparaissent. Les centres H1b et H1c sont, quant à eux, détruits vers 1400°C.

A ces températures, le centre H2 (ZPL = 987 nm) peut également commencer à se développer. Ce dernier est associé au centre H3 qui est dans un état de charge négatif.

Contrairement aux centres 595 nm, H2, H3 et H4 qui sont détectés à la fois dans les diamants de couleur naturelle et traités, les centres H1b et H1c ont, jusqu'à présent, uniquement été détectés dans les pierres traitées.

Les couleurs obtenues, à partir de diamant Cape jaunâtre ou brunâtre, sont fréquemment jaunes ou orange. La répartition de la couleur est généralement homogène dans la pierre. La couleur jaune s'observe avec les diamants qui montrent un spectre d'absorption visible qui comporte, entre autre, une forte absorption N3 et une absorption plus faible produite par les centres H3 et H4 (Figure 8a). Comme le centre H4 dispose d'une faible stabilité thermique, il est rarement visible sur les spectres d'absorptions. Les diamants orange montrent également ces absorptions. Cependant, l'intensité relative des absorptions produites par ces centres est différente. En effet, les diamants orange possèdent des centres H3 qui sont beaucoup plus intenses que ceux des diamants jaunes (Figure 8b). Compte tenu de la présence des centres colorés H3, on observe également une luminescence verte, plus ou moins intense, sous lumière visible. Celle-ci peut être si prononcée qu'elle contribuera de façon importante à la couleur de la pierre, lui rajoutant une teinte verte. Les diamants naturels qui montrent cette

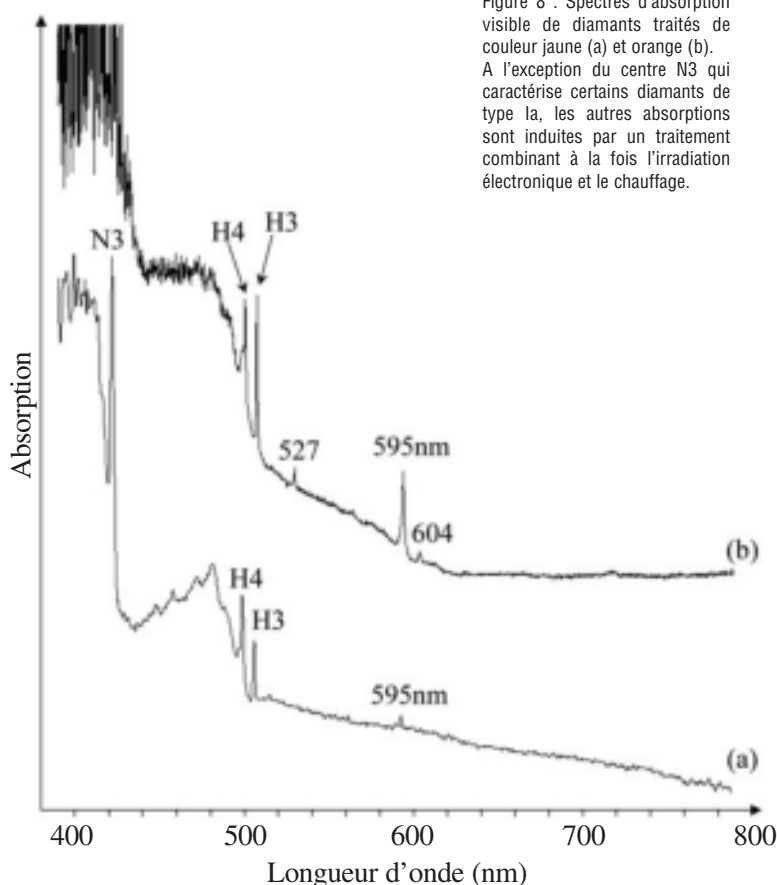


Figure 8 : Spectres d'absorption visible de diamants traités de couleur jaune (a) et orange (b). A l'exception du centre N3 qui caractérise certains diamants de type Ia, les autres absorptions sont induites par un traitement combinant à la fois l'irradiation électronique et le chauffage.

luminescence sont connus sous le nom de diamants «chartreux».

Diamants de type Ib

Les diamants de type Ib sont caractérisés par la présence d'atomes d'azote isolés dans la structure cristalline. Comme pour la détection des agrégats A et B, le caractère Ib est mis en évidence grâce à la spectroscopie infrarouge dans la région située entre 1000 et 1400 cm^{-1} (Figure 7). Les pics d'absorptions principaux qui caractérisent les atomes d'azote isolés, encore appelés centres C, se situent à 1135 et 1344 cm^{-1} .

Le traitement thermique d'un diamant comprenant des centres C va conduire à la formation des centres NV qui résultent de la capture d'une lacune par un atome d'azote isolé. La température minimale

requis pour créer ces centres est de l'ordre de 600°C. On différencie deux types de centres NV. Les centres NV⁻ (ZPL=637 nm) et NV⁰ (ZPL=575 nm) qui sont respectivement dans un état de charge négatif et neutre. Les diamants ainsi traités sont de couleur rose ou rouge en raison de la forte absorption induite par les centres NV⁻ (Figure 9). Compte tenu de la rareté des diamants naturels de type Ib, ce traitement est donc principalement réalisé avec les diamants synthétiques jaunes et orange de type Ib.

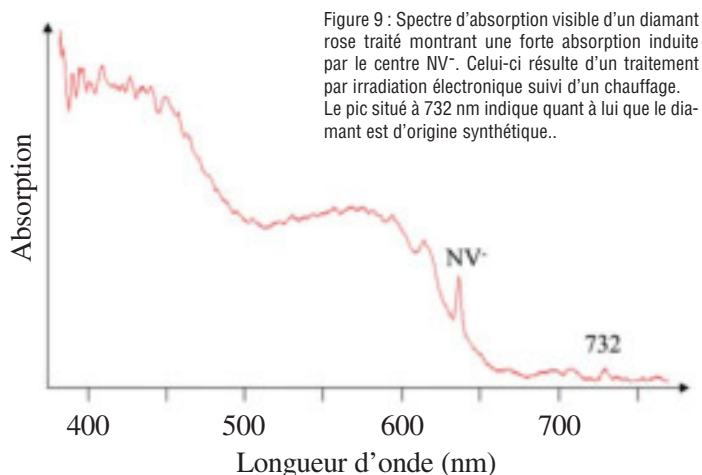


Figure 9 : Spectre d'absorption visible d'un diamant rose traité montrant une forte absorption induite par le centre NV⁻. Celui-ci résulte d'un traitement par irradiation électronique suivi d'un chauffage. Le pic situé à 732 nm indique quant à lui que le diamant est d'origine synthétique..

En plus de la présence des centres C, les diamants de type Ib montrent très souvent un caractère IaA plus ou moins marqué (Figure 7). De fait, la présence des agrégats A, aussi bien dans les diamants naturels que synthétiques, résulte de processus agrégatifs. Sous l'effet de la température atteinte durant la croissance ou lors d'un traitement thermique post-croissance, les centres C s'agrègent et forment les agrégats A. Une fois traités, ces diamants peuvent également montrer, en plus du centre NV⁻, le centre coloré H3 ainsi que le défaut ponctuel H1b, qui sont relatifs aux agrégats A.

Conclusion

Le traitement des diamants, que se soit par irradiation, par chauffage ou combinaison des deux procédés, vise à améliorer la couleur de diamants initialement peu attrayante. Le traitement par irradiation conduit à l'obtention de diamants aux couleurs vertes, bleues ou noires, quel que soit le type du diamant avant traitement. Le traitement combinant à la fois l'irradiation et le chauffage à «basse» température permet, quant à lui, de produire des couleurs jaune, orange, rose ou rouge, qui dépendent fortement du type du diamant avant traitement.

La détection de certaines des pierres traitées par irradiation peut être réalisée, dans un nombre de cas très restreint, à l'aide de techniques d'observations microscopiques. Etant donné que les modifications de couleur résultent de traitements qui affectent les centres colorés et autres défauts ponctuels, les méthodes spectroscopiques (spectrophotométrie ultraviolette – visible – proche infrarouge, spectrométrie infrarouge et photoluminescence) sont incontournables pour mettre en évidence les traitements et combinaisons de traitements par irradiation et chauffage. ■

Bibliographie

Campbell B., Choudhury W., Mainwood A., Newton M., Davies G.; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A; 476; 680-685; 2002.

Zaitsev A.M.; Optical properties of diamond: A Data Handbook; Edition Springer; 2001.

Overton & Shigley (2008). A history of diamond treatment. Gems and Gemology, V. 40, No 1, pp. 32-55.

J-F. SIRAKIAN

S.A.S

7, rue de Châteaudun
75009 PARIS

TROÏDIAS
TRICORNES
CŒURS
BRILLANTS
TOUTES GROSSEURS
TOUTES FORMES

*Taillerie
de
diamants*



Choix sur pièces :

- Ajustage sur œuvre
- Appairages
- Lignes
- Retaille
des pierres anciennes

TÉL. : 01 40 16 50 34

FAX : 01 40 16 40 67